

08.10.2004

JP04 / A5309

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

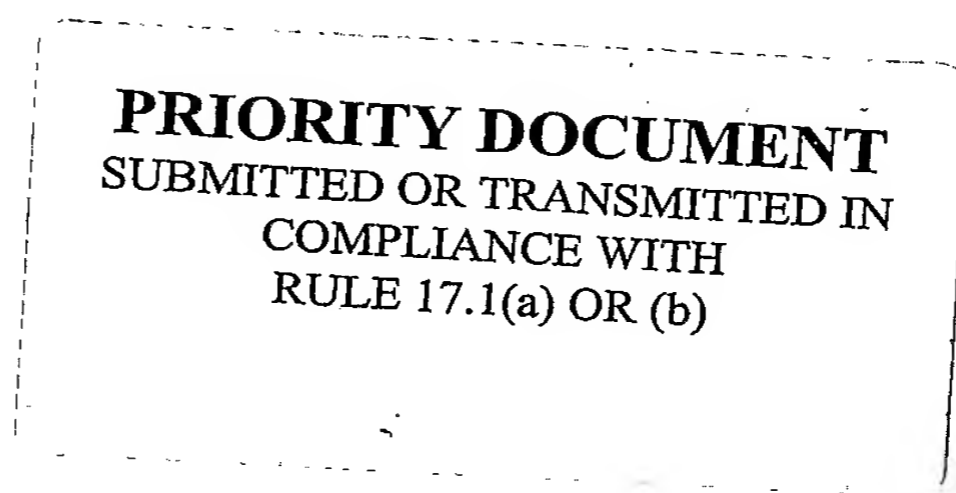
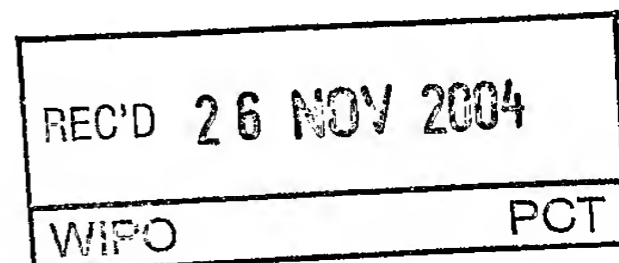
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 3月 3日

出願番号
Application Number: 特願 2004-059593
[ST. 10/C]: [JP 2004-059593]

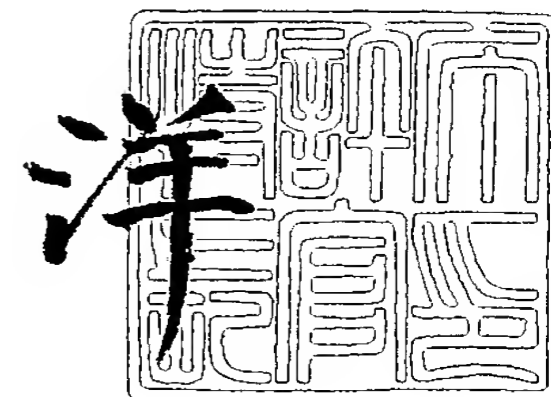
出願人
Applicant(s): グンゼ株式会社
宇部興産株式会社



2004年11月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 6202003JP
【提出日】 平成16年 3月 3日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 5/18
C08G 73/10
G03G 7/00
G03G 15/16

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社 研究開発センター内
【氏名】 西浦 直樹

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社 研究開発センター内
【氏名】 鞍岡 隆志

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社 研究開発センター内
【氏名】 吉田 勉

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社 研究開発センター内
【氏名】 金武 潤也

【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内
【氏名】 村上 徹

【特許出願人】
【識別番号】 000001339
【氏名又は名称】 グンゼ株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代理人】
【識別番号】 100065215
【弁理士】
【氏名又は名称】 三枝 英二
【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】
【識別番号】 100076510
【弁理士】
【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】
【識別番号】 100086427
【弁理士】
【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】
【識別番号】 100099988
【弁理士】
【氏名又は名称】 斎藤 健治
【選任した代理人】
【識別番号】 100105821
【弁理士】
【氏名又は名称】 藤井 淳
【選任した代理人】
【識別番号】 100099911
【弁理士】
【氏名又は名称】 関 仁士
【選任した代理人】
【識別番号】 100108084
【弁理士】
【氏名又は名称】 中野 睦子
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 001616
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0314407

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

有機極性溶媒にカーボンブラックを均一に分散させてなるカーボンブラック分散液に、芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとを略等モル量を溶解することを特徴とする半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物の製造方法。

【請求項 2】

芳香族テトラカルボン酸ジエステルが、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル10～50モル％と対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル90～50モル％とからなる混合物である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

芳香族テトラカルボン酸ジエステルが、非対称性の2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジエステル10～50モル％と対称性の3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジエステル90～50モル％とからなる混合物である請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンの合計量100重量部に対し、カーボンブラックが5～35重量部程度である請求項 1～3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかに記載の製造方法により製造される半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物を回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする半導電性ポリイミド管状物の製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の製造方法により製造される表面抵抗率 $10^7 \sim 10^{14} \Omega/\square$ である、電子写真方式の中間転写ベルトに用いられる半導電性ポリイミド管状物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物及びそれを用いた半導電性ポリイミド管状物

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物及びそれを用いた半導電性のポリイミド管状物に関する。また、該製造方法により得られる半導電性ポリイミド管状物は、例えば電子写真方式等の中間転写ベルトとして使用される。

【背景技術】

【0 0 0 2】

一般にカーボンブラック分散ポリイミド前駆体組成物は、テトラカルボン酸とジアミンを重合してなるポリアミック酸溶液にカーボンブラックを添加して、分散・混合されて作製されている。

【0 0 0 3】

しかし、この溶液にカーボンブラックを添加すると、粘度の増加率が高く、ボールミルなどの分散機中で行われるボール間の衝撃力によってもカーボンブラックの粉砕が困難である。カーボンブラックを添加してポリアミック酸溶液に均一に分散するには、分散機で行われるカーボンブラックの粉砕と、ほぐされていくカーボンブラックの溶媒液による「ぬれ」という界面現象が伴わなければならない。そのため、カーボンブラックと共に有機極性溶媒を多量に添加することで、カーボンブラックを均一分散する方法が取られている。その結果、カーボンブラックを高濃度に含むマスターバッチ溶液の不揮発分濃度は、16重量%以下と低濃度のものしか得ることができなかった。

【0 0 0 4】

この問題を解消するために、テトラカルボン酸ジエステルとジアミン成分からなる、いわゆるナイロン塩型モノマー溶液に、カーボンブラックを添加して分散・混合する方法が、特許文献1に記載されている。

【0 0 0 5】

しかし、このナイロン塩型モノマーにカーボンブラックを添加して分散機で均一分散しようとする、分散機中で行われる衝撃力による発熱によってナイロン塩型モノマーが変化して、結果としてカーボンブラックの分散状態に好ましくない影響を与える。

【特許文献1】 特開平10-182820号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

本発明の目的は、上記の従来技術の問題点に鑑み、カーボンブラックの分散安定性に優れ溶媒を極力低減した高濃度の半導電性ポリイミド前駆体組成物を提供することにある、さらに該半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物を用いて製造される、優れた電気的特性を有する高品位の半導電性ポリイミド管状物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 7】

本発明者は、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、有機極性溶媒にカーボンブラックを均一に分散させてなるカーボンブラック分散液に、芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとの略等モル量を溶解させることにより、カーボンブラックの分散性に優れた半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物を調製できることを見出した。また、半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物を用いて回転成形し続いてイミド化処理することにより、均質な電気抵抗率を有する半導電性ポリイミド管状物が得られることを見出した。さらにこれを発展させて本発明を完成するに至った。

【0 0 0 8】

すなわち、本発明は以下の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物及びその製造方法、それを用いた半導電性ポリイミド管状物及びその製造方法を提供する。

【0009】

項1. 有機極性溶媒にカーボンブラックを均一に分散させてなるカーボンブラック分散液に、芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとを略等モル量を溶解することを特徴とする半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物の製造方法。

【0010】

項2. 芳香族テトラカルボン酸ジエステルが、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル10～50モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル90～50モル%とからなる混合物である項1に記載の製造方法。

【0011】

項3. 芳香族テトラカルボン酸ジエステルが、非対称性の2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジエステル10～50モル%と対称性の3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジエステル90～50モル%とからなる混合物である項2に記載の製造方法。

【0012】

項4. 芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンの合計量100重量部に対し、カーボンブラックが5～35重量部程度である項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【0013】

項5. 項1～4のいずれかに記載の製造方法により製造される半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物。

【0014】

項6. 項5に記載の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物を回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする半導電性ポリイミド管状物の製造方法。

【0015】

項7. 項6に記載の製造方法により製造される表面抵抗率 $10^7 \sim 10^{14} \Omega/\square$ である、電子写真方式の中間転写ベルトに用いられる半導電性ポリイミド管状物。

【0016】

以下、本発明を詳述する。

【0017】

本発明の半導電性ポリイミド管状物（以下、「半導電性PI管状物」とも呼ぶ）は、半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物（以下、「半導電性高濃度PI前駆体組成物」とも呼ぶ）を用いて回転成形し加熱処理（イミド化）することにより製造される。

I. 半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物

本発明の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物は、有機極性溶媒にカーボンブラック（以下、「CB」とも呼ぶ）を均一に分散させてなるカーボンブラック分散液に、芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとの略等モル量を溶解させることにより製造される。すなわち、予め調製したCBの均一分散液に等モル量の成形原料であるモノマー（芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンの等モル量）を加えるという手順により製造される点に特徴を有している。

(1) カーボンブラック分散液

本発明においては、PI前駆体組成物に半導電性を付与するために導電性CB粉体がいられる。このCB粉体を使用される理由は、（他の一般に知られている金属や金属酸化物の導電材と比較して）調製された半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物におけるCBの混合分散性と分散安定性（混合分散後の経時変化）に優れ、且つ重縮合反応への悪影響がないことによる。

【0018】

このCB粉体は、その製造原料（天然ガス、アセチレンガス、コールタール等）と製造条件（燃焼条件）とによって種々の物性（電気抵抗、揮発分、比表面積、粒径、PH値、DBP吸油量等）を有したものがある。可能なかぎり少量の混合分散でもって、所望する電気抵抗がバラツクこともなく、安定して得られ易いものを選ぶのが良い。

【0019】

この導電性CB粉体は、通常平均粒子径が15~65nm程度であり、特にトナー複写機、カラー複写機、電子写真方式等の中間転写ベルト用フィルム用途に用いる場合、平均粒子径20~40nm程度のものが好適である。

【0020】

ケッチェンブラックやアセチレンブラックなどの導電指標の高いものは、2次凝集（ストラクチャー）が発生し易く、導電性の連鎖が起こりやすく半導電領域でのコントロールが困難である。そこで、ストラクチャー形成しにくい酸性カーボンブラックを用いることが有効である。

【0021】

例えば、チャンネルブラック、酸化処理したファーネスブラック等が挙げられる。具体的には、デグサ社製のスペシャルブラック4（PH3、揮発分14%、粒子径25nm）やスペシャルブラック5（PH3、揮発分15%、粒子径20nm）などが例示される。

【0022】

カーボンブラック分散液に用いられる有機極性溶媒としては、非プロトン系溶媒が好ましく、例えばN-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と呼ぶ。）、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用される。これらのうちの1種又は2種以上の混合溶媒であってもよい。特に、NMPが好ましい。

【0023】

カーボンブラック分散液は、上記の有機極性溶媒にCB粉体を均一に分散させて製造される。CB粉体の混合方法は、CB粉体が有機極性溶媒中に均一に混合、分散される方法であれば特に制限はない。例えば、ボールミル、サンドミル、超音波ミル等が用いられる。

【0024】

CB粉体の配合量は、有機極性溶媒100重量部に対し、3~25重量部程度であり、好ましくは5~15重量部程度である。この配合量は、有機極性溶媒の粘度増加させない、またはCBがファンデルワールス力によって2次凝集体を形成しない範囲にある量である。なお、有機極性溶媒100重量部に対し下限が3重量部以上であるのは、製造される半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物の不揮発分濃度を下げないために必要な量である。上限が25重量部以下であるのは、均一に分散したCB粒子とCB粒子の距離を十分にとり、ファンデルワールス力による2次凝集を防ぐためである。

（2）芳香族テトラカルボン酸ジエステル（ハーフエステル）

成形原料である2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルとしては、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルの少なくとも1種と対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルの少なくとも1種との混合物が用いられる。

【0025】

本発明で用いられる非対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステルについて、以下説明する。

【0026】

ここで、非対称性芳香族テトラカルボン酸とは、単環若しくは多環の芳香環（ベンゼン核、ナフタレン核、ビフェニル核、アントラセン核等）に4個のカルボキシル基が点対象でない位置に結合した化合物、或いは2個の単環芳香環（ベンゼン核等）が-CO-、-CH₂-、-SO₂-等の基又は単結合で架橋された化合物に4個のカルボキシル基が点対象でない位置に結合した化合物が挙げられる。

【0027】

非対称性芳香族テトラカルボン酸の具体例としては、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸、1,2,6,7-ナフタレントテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ジフェニ

ルメタンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸等が挙げられる。

【0 0 2 8】

本発明で用いられる非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル（ハーフエステル）としては、上記の非対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステルを挙げることができ、具体的には、上記非対称性芳香族テトラカルボン酸の4個のカルボキシル基のうち2個のカルボキシル基がエステル化されており、かつ芳香環上の隣接する2個のカルボキシル基の一方がエステル化された化合物が挙げられる。

【0 0 2 9】

上記非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルにおける2個のエステルとしては、ジ低級アルキルエステル、好ましくはジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル等のC₁₋₃アルキルエステル（特に、ジメチルエステル）が挙げられる。

【0 0 3 0】

上記非対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステルのうち、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジエチルエステル、が好ましく、特に、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステルが好ましく使用される。

【0 0 3 1】

なお、上記非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルは、市販又は公知の方法により製造される。例えば、対応する非対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物1に対し、対応するアルコール（低級アルコール、好ましくはC₁₋₃アルコール等）2（モル比）を反応させて容易に製造することができる。これにより、原料の酸無水物がアルコールと反応して開環して、芳香環上の隣接する炭素上にそれぞれエステル基とカルボキシル基を有するジエステル（ハーフエステル）が製造される。

【0 0 3 2】

次に、本発明で用いられる対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステルについて、以下説明する。

【0 0 3 3】

ここで、対称性芳香族テトラカルボン酸とは、単環若しくは多環の芳香環（ベンゼン核、ナフタレン核、ビフェニル核、アントラセン核等）に4個のカルボキシル基が点対称な位置に結合した化合物、或いは2個の単環芳香環（ベンゼン核等）が-CO-、-O-、-CH₂-、-SO₂-等の基又は単結合で架橋された化合物に4個のカルボキシル基が点対称な位置に結合した化合物が挙げられる。

【0 0 3 4】

対称性芳香族テトラカルボン酸の具体例としては、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸等が挙げられる。

【0 0 3 5】

本発明で用いられる対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル（ハーフエステル）としては、上記の対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステル（ハーフエステル）を挙げることができ、具体的には、上記対称性芳香族テトラカルボン酸の4個のカルボキシル基のうち2個のカルボキシル基がエステル化されており、かつ芳香環上の隣接する2個のカルボキシル基の一方がエステル化された化合物が挙げられる。

【0 0 3 6】

上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルにおける2個のエステルとしては、ジ低級アルキルエステル、好ましくはジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル等のC₁₋₃アルキルエステル（特に、ジメチルエステル）が挙げられる。

【0 0 3 7】

上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルのうち、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジエチルエステル、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸ジメチルエステル、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸ジエチルエステルが好ましく、特に、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステルが好ましく使用される。

【0038】

なお、上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルは、市販又は公知の方法により製造することができる。例えば、対応する対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物 1 に対し、対応するアルコール（低級アルコール、好ましくは C₁₋₃ アルコール等） 2（モル比）を反応させる等の公知の方法により容易に製造することができる。これにより、原料の酸無水物がアルコールと反応して開環して、芳香環上の隣接する炭素上にそれぞれエステル基とカルボキシル基を有するジエステル（ハーフエステル）が製造される。

【0039】

非対称性及び対称性の芳香族テトラカルボン酸ジエステルの混合比は、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルが 10~50 モル%（好ましくは 20~40 モル%）程度であり、対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルが 90~50 モル%（好ましくは 80~60 モル%）程度で特定される。特に、非対称性及びテトラカルボン酸ジエステルを 20~30 モル%程度、対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルを 70~80 モル%程度用いるのが好適である。

【0040】

なお、前記の対称性及び非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルを配合することを必須とするのは、次の理由による。対称性の芳香族テトラカルボン酸ジエステルのみでは、ポリイミドフィルムが結晶性を発現するため加熱処理中に被膜が粉化してしまいフィルム化することが出来ない。一方、非対称性の芳香族テトラカルボン酸誘導体のみでは、無端管状 P I フィルムとして成形はされるが、得られた該フィルムの降伏強度と弾性率が弱く、回転ベルトとして使用した場合、駆動での応答性が悪いだけでなく、初期の段階でベルト伸びが発生してしまうなどの問題がある。

【0041】

これに対し、混合芳香族テトラカルボン酸ジエステルを使用すると、極めて高い製膜性（成形性）が可能であり、しかも高い降伏強度と弾性率を有する半導電性の無端管状 P I フィルムが得られる。

【0042】

また、非対称芳香族テトラカルボン酸ジエステルを添加することによりポリアミック酸分子が曲がって、フレキシブル性が生まれると考えられる。

【0043】

そして、前記の対称性と非対称性の芳香族テトラカルボン酸誘導体の共存効果は、両者が前記に示した混合比の場合に最も有効に発揮される。

(3) 芳香族ジアミン

芳香族ジアミンとしては、1つの芳香環上に2個のアミノ基を有する化合物、又は2つ以上の芳香環（ベンゼン核等）が-O-、-S-、-CO-、-CH₂-、-SO-、-SO₂-等の基若しくは単結合で架橋された2個のアミノ基を有する化合物が挙げられる。具体的には、例えば、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルカルボニル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン等が挙げられる。中でも、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルが特に好ましい。これらの芳香族ジアミンを用いることにより、反応がより円滑に進行すると共に、より強靱かつ高い耐熱性のフィルムを製造することができるからである。

(4) 半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物

次に、得られるカーボンブラック分散液に、芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンの略等モル量を添加し溶解する。

【0044】

上記の芳香族テトラカルボン酸成分と有機ジアミン成分の略等モル量を、カーボンブラック分散液に加えて攪拌し均一に溶解することにより、半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物が製造される。両成分をカーボンブラック分散液に均一に溶解させる場合に、必要に応じ加熱（例えば、40～70℃程度）してもよい。両性分は、攪拌等の公知の混合方法を用いて有機極性溶媒に溶解させればよい。

【0045】

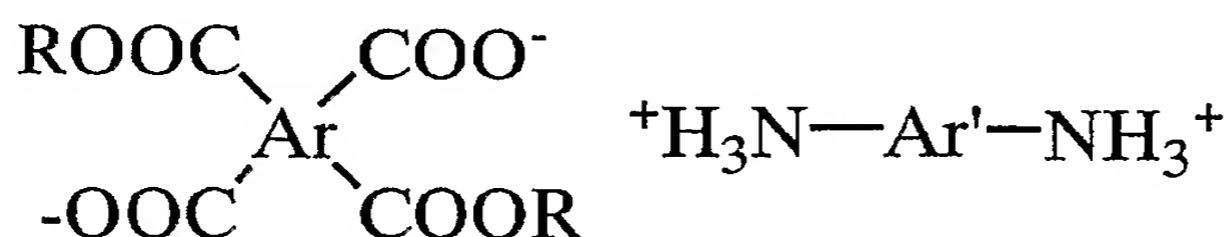
芳香族テトラカルボン酸ジエステル及び芳香族ジアミンの配合量は、芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンの合計量100重量部に対し、カーボンブラック分散液中のカーボンブラックが5～35重量部程度（好ましくは8～30重量部程度）になるように調製すればよい。配合量を上記の範囲とするのは、フィルムに半導電領域にある体積抵抗率（VR）及び表面抵抗率（SR）を付与するためである。

【0046】

上記の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物は、例えば、有機極性溶媒中で芳香族テトラカルボン酸ジエステルのカルボン酸イオンと芳香族ジアミンのアンモニウムイオンのイオン対が実質的モノマー状態をとっていると考えられる。（例えば下記式を参照）。

【0047】

【化1】



（式中、Arは芳香族テトラカルボン酸から2つのカルボキシル基と2つのエステル基を除いた4価の基、Ar'は芳香族ジアミンから2つのアミノ基を除いた2価の基、Rはアルキル基を表す。）

また、実質的モノマー状態であるため上記の有機極性溶媒に溶解しやすく、使用する溶媒の量を極力低減できるというメリットがある。なお、該組成物中の不揮発分濃度は、例えば、35～60重量％程度、好ましくは40～60重量％程度の高濃度に設定することができる。該不揮発性分中におけるCB濃度は、例えば、4～30重量％程度、好ましくは10～25重量％程度に設定することができる。なお、本明細書で用いる「不揮発分濃度」とは、実施例1に記載の方法により測定された濃度を意味する。

【0048】

なお、本発明の効果に悪影響を与えない範囲で、上記組成物中に、イミダゾール系化合物（2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール）、界面活性剤（フッ素系界面活性剤等）等の添加剤を加えてもよい。

【0049】

かくしてCB粉体が均一に分散し、かつ不揮発分が高濃度に溶解又は分散した半導電性PI前駆体組成物が製造される。

【0050】

本発明の半導電性高濃度PI前駆体組成物では、CB粉体を均一に分散させてなるカーボンブラック分散液を調製し、これに芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミン成分とを溶解させることにより、CB粉体が均一に分散し、かつ、CB粉体が均一分散した状態の貯蔵安定性が格段に向上する。しかも、これを用いた半導電性PI前駆体組成物を回転成形して得られる導電性ポリイミド管状物は、その厚み方向に極めて安定かつ均質な電気抵抗率を有する導電性が付与される。

【0051】

また、本発明の半導電性高濃度PI前駆体組成物は、カーボンブラック分散液に成形原料であるモノマーを溶解させるため、不揮発分濃度を35～60重量％程度と格段に高めるこ

とができる。そのため、本発明の半導電性高濃度 P I 前駆体組成物では、容易に膜厚のあるフィルムを製造することができ、使用する溶媒の量が少ないためコストが抑えられ溶媒の蒸発除去が簡便になる。

【0052】

さらに、本発明の半導電性高濃度 P I 前駆体組成物は、その粘度も 10～60 ポイズ程度に高くすることができるため、P I フィルムにおける回転成形の遠心力の影響を受けにくい。

II. 半導電性ポリイミド管状物

次に、前記調製された半導電性 P I 前駆体組成物を使った半導電性 P I 管状物の成形手段について説明する。

【0053】

この成形手段は、回転ドラムを使う回転成形方法が採用される。まず半導電性 P I 前駆体組成物を回転ドラムの内面に注入し、内面全体に均一に流延する。

【0054】

注入・流延の方法は、例えば停止している回転ドラムに、最終フィルム厚さを得るに相当する量の半導電性 P I 前駆体組成物を注入した後、遠心力が働く速度にまで徐々に回転速度を上げる。遠心力でもって内面全体に均一に流延する。或いは注入・流延は遠心力を使わなくてもできる。例えば、横長のスリット状のノズルを回転ドラム内面に配置し、該ドラムをゆっくりと回転しつつ、（その回転速度よりも速い速度で）該ノズルも回転する。そして成形用の半導電性 P I 前駆体組成物を該ノズルから該ドラム内面に向かって全体に均一に噴射する方法である。

【0055】

尚、いずれの方法も回転ドラムは、内面が鏡面仕上げされ、両端縁には、液モレ防止のためのバリヤーが周設される。該ドラムは、回転ローラ上に載置し、該ローラの回転により間接的に回転が行われる。

【0056】

また加熱は、該ドラムの周囲に例えば遠赤外線ヒータ等の熱源が配置され外側からの間接加熱が行われる。また該ドラムの大きさは、所望する半導電管状 P I フィルムの大きさにより決まる。

【0057】

加熱は、ドラム内面を徐々に昇温し、まず 100～190℃程度、好ましくは 110℃～130℃程度に到達せしめる（第 1 加熱段階）。昇温速度は、例えば、1～2℃/min 程度であればよい。上記の温度で 1～3 時間維持し、およそ半分以上の溶剤を揮発させて自己支持性のある管状フィルムを成形する。イミド化を行うためには 280℃以上の温度まで達する必要があるが、最初からこのような高温で加熱するとポリイミドが高い結晶化を発現し、C B の分散状態に影響を与えるだけでなく、強靱な被膜が形成されないなどの問題がある。そのため、第 1 加熱段階として、せいぜい上限温度を 190℃程度に押え、この温度で重縮合反応を終了させて強靱な管状 P I フィルムを得る。

【0058】

この段階が終了したら次に第 2 段階加熱としてイミド化を完結するため加熱を行うが、その温度は 280～400℃程度（好ましくは 300～380℃程度）である。この場合も、第 1 段階加熱温度から一挙にこの温度に到達するのではなく、徐々に昇温して、その温度に達するようにするのが良い。

【0059】

なお、第 2 段階加熱は、無端管状フィルムを回転ドラムの内面に付着したまま行っても良いし、第 1 加熱段階を終わったら、回転ドラムから無端管状フィルムを剥離し、取出して別途イミド化のための加熱手段に供して、280～400℃に加熱してもよい。このイミド化の所用時間は、通常約 2～3 時間程度である。従って、第 1 及び第 2 加熱段階の全工程の所要時間は、通常 4～7 時間程度となる。

【0060】

かくして本発明の半導電性 P I 管状物（フィルム）が製造される。このフィルムの厚みは特に限定はないが、通常 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $60 \sim 120 \mu\text{m}$ 程度である。特に、電子写真方式の中間転写ベルトとして用いる場合は、 $75 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0061】

このフィルムの半導電性は、体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)（以下、「VR」と呼ぶ。）と表面抵抗率 (Ω/\square)（以下、「SR」と呼ぶ。）との両立によって決まる電気抵抗特性であり、この特性は、CB 粉体の混合分散により付与される。そしてこの抵抗率の範囲は、基本的には該 CB 粉体の混合量によって自由に変えられる。本発明のフィルムにおける抵抗率の範囲としては、VR： $10^2 \sim 10^{14}$ 、SR： $10^3 \sim 10^{15}$ であり、好ましい範囲としては、VR： $10^6 \sim 10^{13}$ 、SR： $10^7 \sim 10^{14}$ が例示できる。これらの抵抗率の範囲は、上述の CB 粉体の配合量を採用することにより容易に達成することができる。なお、本発明のフィルム中における CB の含有量は、通常 $5 \sim 25$ 重量%程度、好ましくは $8 \sim 20$ 重量%程度となる。

【0062】

本発明の半導電性 P I フィルムは、極めて均質な電気抵抗率を有している。すなわち、本発明の半導電性 P I フィルムは、表面抵抗率 SR 及び体積抵抗率 VR の対数換算値のバラツキが小さいという特徴を有し、それぞれフィルム内全測定点の対数換算値の標準偏差が 0.2 以内、好ましくは、0.15 以下である。また、フィルム表面と裏面の表面抵抗率（対数換算値）の差が小さいという特徴を有し、その差は 0.4 以内、好ましくは 0.2 以内である。さらに、表面抵抗率の対数換算値 LogSR から体積抵抗率の対数換算値 LogVR を引いた値が、1.0 \sim 3.0、好ましくは 1.5 \sim 3.0 と高い値に維持できるという特徴を備えている。

【0063】

本発明の P I フィルムが上記の優れた電気的特性を有するのは、該フィルムの製造工程で、「芳香族アミド酸オリゴマー」と CB 粉体とが混合された半導電性芳香族アミド酸組成物を採用しているためであると考えられる。すなわち、該組成物では CB 粉体が芳香族アミド酸オリゴマー中に均一に分散しているが、フィルム製造工程においてその均一分散性を保持したまま高分子量化することができるため、本発明の P I フィルムには優れた特性が付与されたと考えられる。

【0064】

本発明の P I フィルムはその優れた電気抵抗特性等の機能によって、その用途は多岐にわたる。例えば、帯電特性を必要とする重要な用途として、カラー複写機、カラープリンター等の電子写真方式の中間転写ベルト等が挙げられる。該ベルトとして必要な半導電性（抵抗率）は、例えば VR $10^9 \sim 10^{12}$ 、SR $10^{10} \sim 10^{13}$ であり、本発明の半導電性無端管状 P I フィルムを好適に用いることができる。

【発明の効果】

【0065】

本発明の半導電性高濃度 P I 前駆体組成物では、CB 粉体が均一に分散し、かつ、CB 粉体が均一分散した状態の貯蔵安定性が格段に向上する。しかも、これを用いた半導電性 P I 前駆体組成物を回転成形して得られる導電性ポリイミド管状物は、その厚み方向に極めて安定かつ均質な電気抵抗率を有する導電性が付与される。すなわち、例えば転写ベルト等として使用した場合、電荷の徐電、帯電を適切に行うことができ、優れた画像処理が可能となる。

【0066】

また、本発明の半導電性高濃度 P I 前駆体組成物は、カーボンブラック分散液に成形原料であるモノマーを溶解させるため、不揮発性分濃度を $35 \sim 60$ 重量%程度と格段に高めることができる。そのため、本発明の半導電性高濃度 P I 前駆体組成物では、容易に膜厚のあるフィルムを製造することができ、使用する溶媒の量が少ないためコストが抑えられ溶媒の蒸発除去が簡便になる。

【0067】

本発明の半導電性ポリイミド管状物は、均質な電気的特性を有していることから、カラ

ー複写機用等の電子写真方式の中間転写ベルトとしてより好適に用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0068】

次に本発明を、比較例と共に実施例によって更に詳述する。なお、以下、2、3、3'、4'ービフェニルテトラカルボン酸二無水物を「a-BPDA」と、3、3'、4、4'ービフェニルテトラカルボン酸二無水物を「s-BPDA」と表記する。

【0069】

実施例 1

有機極性溶媒 N-メチル-2-ピロリドン153gに、酸性カーボン（pH3.0，揮発分14.5%）を27g添加して、予備分散後、ボールミルにて主分散を行った。カーボンブラックの平均粒径は $0.29\mu\text{m}$ 、最大粒径は $0.55\mu\text{m}$ であった。次に、この溶液120gにa-BPDAを14gとs-BPDAを56g、メタノール22.8g、を投入し、バス温度60℃にて窒素流通下反応させた。

【0070】

次に、バス温度50℃まで冷却後、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（ODA）を47.6g投入し、ゆっくり攪拌してモノマーからなるカーボンブラック分散高濃度ポリイミド前駆体組成物260gを得た。この溶液は粘度32ポイズ、不揮発分濃度48.9重量%、該不揮発分中のCB濃度14.2重量%であり、カーボンブラックの平均粒径は $0.29\mu\text{m}$ 、最大粒径は $0.58\mu\text{m}$ であった。また、10日後のカーボンブラックの平均粒径は $0.31\mu\text{m}$ 、最大粒径は $0.67\mu\text{m}$ であり、ほとんど変化しなかった。

【0071】

なお、本明細書における「不揮発分濃度」とは次のように算出された値である。試料（カーボンブラック分散高濃度ポリイミド前駆体組成物等）を金属カップ等の耐熱性容器で精秤しこの時の試料の重量をA gとする。試料を入れた耐熱性容器を電気オーブンに入れて、120℃×12分、180℃×12分、260℃×30分、及び300℃×30分で順次昇温しながら加熱、乾燥し、得られる固形分の重量（不揮発分重量）をB gとする。同一試料について5個のサンプルのA及びBの値を測定し（n=5）、次式（I）にあてはめて不揮発分濃度を求めた。その5個のサンプルの平均値を、本発明における不揮発分濃度として採用した。

【0072】

$$\text{不揮発分濃度} = B/A \times 100 (\%) \quad (\text{I})$$

実施例 2

有機極性溶媒 N-メチル-2-ピロリドン 120gに、ファーネスブラック（pH9.0，揮発分1.5%）を10g添加して、予備分散後、ボールミルにて主分散を行った。カーボンブラックの平均粒径は $0.67\mu\text{m}$ 、最大粒径は $3.92\mu\text{m}$ であった。次に、この溶液125gにa-BPDAを35gとs-BPDAを35g、メタノール22.8g、を投入し、バス温度70℃にて窒素流通下反応させた。次に、バス温度50℃まで冷却後、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（ODA）を47.6g投入し、ゆっくり攪拌してモノマーからなるカーボンブラック分散高濃度ポリイミド前駆体組成物265gを得た。この溶液は粘度12ポイズ、不揮発分濃度44.7重量%、不揮発分中のCB濃度8.2重量%であり、カーボンブラックの平均粒径は $0.77\mu\text{m}$ 、最大粒径は $3.92\mu\text{m}$ であった。さらに、10日後のカーボンブラックの平均粒径は $0.77\mu\text{m}$ 、最大粒径は $4.47\mu\text{m}$ であり、ほとんど変化しなかった。

【0073】

比較例 1

s-BPDAとODAから合成された高分子量のポリアミック酸溶液（粘度50ポイズ、不揮発分濃度18.0重量%）600gに、酸性カーボン（pH3.0，揮発分14.5%）を20g添加して、ボールミルにて主分散を行ったが、溶液の増粘率が高くゲル状になってしまい。そこで、この溶液に有機溶媒（NMP）を300g加えて、再分散を行った。この溶液は粘度8ポイズ、不揮発分濃度13.9重量%、不揮発分中のCB濃度15.6重量%であり、カーボンブラックの平均粒径は $0.32\mu\text{m}$ 、最大粒径は $0.77\mu\text{m}$ であった。さらに、10日後のカーボンブラックの平均粒径は $0.32\mu\text{m}$ 、最大粒径は $0.77\mu\text{m}$ であり、ほとんど変化しなかった。

【0074】

比較例2

a-BPDAを35gとs-BPDAを35g（50モル％：50モル％）に、メタノール22.8g、N-メチル-2-ピロリドン160gを投入し、バス温度70℃にて窒素流通下反応させた。次に、バス温度60℃まで冷却後、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（ODA）を47.6g投入し、ゆっくり攪拌してナイロン塩型モノマー溶液300.4gを得た。この溶液は粘度；1.8ポイズ、不揮発分濃度36.3重量％であった。この溶液に、酸性カーボン（pH3.0，揮発分14.5％）16.5gと有機溶媒（NMP）140gを添加して、ボールミルにて主分散を行った。この溶液は粘度5ポイズ、不揮発分濃度27.5重量％、不揮発分中のCB濃度12.3重量％であり、カーボンブラックの平均粒径は0.47 μ m、最大粒径は1.73 μ mであった。さらに、10日後のカーボンブラックの平均粒径は0.78 μ m、最大粒径は5.12 μ mであり、カーボンブラックの凝集が確認できた。

【0075】

実施例3（回転成形法によるポリイミド管状体の作製）

外径300mm、内径270mm、長さ500mmの円筒状金型を、回転速度100rpm（10.5rad/s）で回転させながら、その円筒状金型の内面に実施例1、2又は比較例1、2の溶液を均一に幅480mmで塗布した。塗布厚さは不揮発分濃度から算出し、ポリイミドベルト厚さが100 μ mになるよう決定した。溶剤の揮発は60分間で100℃に昇温し、その後100℃で溶剤の揮発を目視で観察し、溶媒揮発が終了させるのに必要な時間を測定した。

【0076】

次に、この管状物を円筒状金型の内面に付着したまま高温加熱炉に投入し、120分間で320℃に昇温し、320℃で60分間高温加熱することでポリイミド転化した。その後、常温まで冷却して金型よりポリイミド管状物を取り出した。以上の結果を表1に示す。なお、管状物中のCB含有量及び該管状物の厚さもあわせて表1に示す。

【0077】

なお、表面抵抗率（SR）の測定は、得られたポリイミド管状物を長さ400mmにカットしたものをサンプルとして、三菱化学株式会社製の抵抗測定器“ハイレスタIP・URプローブ”を使って、幅方向に等ピッチで3カ所と縦（周）方向に4カ所の合計12ヶ所について各々測定し、全体の平均値で示した。表面抵抗率（SR）は電圧500V印加の下10秒経過後に測定した。

【0078】

【表1】

成形溶液	溶媒揮発に必要な時間	表面状態	表面抵抗率 (Ω/\square)	管状物中の CB含有量 (重量％)	管状物の 厚さ(μ m)
実施例1	45分	良好	2.5×10^{10}	14.2	94～102
実施例2	60分	良好	5.0×10^7	8.1	96～103
比較例1	170分	良好	2.0×10^{10}	15.6	88～102
比較例2	110分	カーボン凝集物あり	2.0×10^6	12.3	95～104

従来法（比較例）では、成形原料の不揮発分濃度が低くなり、大量の有機極性溶媒を揮発するのに多大な時間が必要となり生産効率が非常に悪い。また、モノマー溶液などにCBを添加して分散する方法では、分散時の発熱によってモノマー溶液の反応が進行し溶液の状態が不安定になる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、カーボンプラックの分散安定性に優れた高濃度の半導電性ポリイミド前駆体組成物及びその製造方法を提供することにある、さらに該半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物を用いて製造される、優れた電気的特性を有する高品位の半導電性ポリイミド管状物及びその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 有機極性溶媒にカーボンプラックを均一に分散させてなるカーボンプラック分散液に、芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとを略等モル量を溶解することを特徴とする半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物の製造方法、並びに半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物を回転成形して加熱処理することを特徴とする半導電性ポリイミド管状物の製造方法等を提供する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 5 9 5 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 3 3 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	京都府綾部市青野町膳所 1 番地
氏 名	グンゼ株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 5 9 5 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社